

3/7

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-273425

(43)Date of publication of application : 22.10.1993

(51)Int.Cl. G02B 6/12  
C01B 31/02  
C23C 16/26

(21)Application number : 04-100482 (71)Applicant : SEMICONDUCTOR ENERGY LAB  
CO LTD

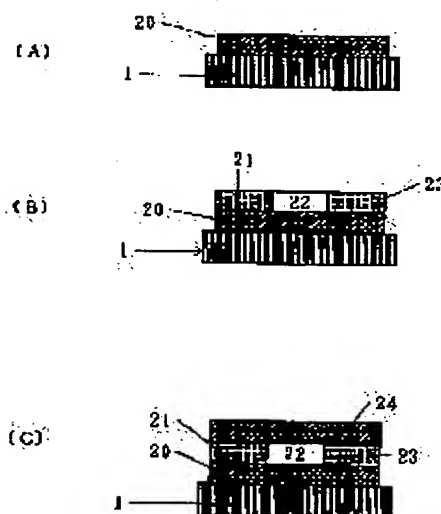
(22)Date of filing : 26.03.1992 (72)Inventor : INOUE TORU  
SUMINO SHINYA  
HAYASHI SHIGENORI  
MIYANAGA SHOJI

## (54) MANUFACTURE OF OPTICAL PATH FOR INFRARED RAY

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a method suitable for optical paths for IR rays.

CONSTITUTION: In the process for production of thin films 21, 22 of diamond-like carbon=DLC transparent to IR rays by using a parallel flat plate type high-frequency plasma CVD device; patterns varying in hydrogen concn., refractive index and hardness are formed without masking by a stage for providing a DC bias potential in such a manner that a substrate material is held negative and changing the hydrogen concn., refractive index and hardness of the films 21, 22 by adjusting the potential and by forming the patterns of the optical paths by dielectric substances of different dielectric constants on the surfaces of electrodes, thereby providing differences in local plasma density between the electrodes.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.03.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 05.12.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3199829

[Date of registration] 15.06.2001

[Number of appeal against examiner's decision] 2000-20695

BEST AVAILABLE COPY

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's 28.12.2000  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-273425

(43)公開日 平成5年(1993)10月22日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G 0 2 B 6/12		M 7036-2K		
C 0 1 B 31/02	1 0 1	A		
C 2 3 C 16/26		7325-4K		

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 6 頁)

(21)出願番号	特願平4-100482	(71)出願人	000153878 株式会社半導体エネルギー研究所 神奈川県厚木市長谷398番地
(22)出願日	平成4年(1992)3月26日	(72)発明者	井上 亨 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内
		(72)発明者	角野 真也 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内
		(72)発明者	林 茂則 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

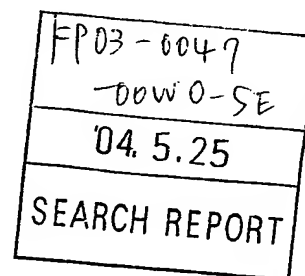
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 赤外線用光路の作製方法

(57)【要約】

【目的】赤外線用光路を作製する方法を提供する。

【構成】平行平板型高周波プラズマCVD装置を用いて、赤外線に対して透明なダイヤモンドライクカーボン= DLC薄膜を作製する方法において、基板材料が負となるように直流バイアス電位を設け、この電位を調節する事により、膜の水素濃度、屈折率及び硬度を変化させる工程と、電極の表面に誘電率の異なる誘電体によって光路のパターンを形成することにより、電極間に局所的なプラズマ密度の差を設けて膜を形成することで、マスクングを行うこと無しに水素濃度、屈折率及び硬度が異なるパターンを作製する赤外線用光路の作製方法。



**【特許請求の範囲】**

【請求項1】無定形炭素薄膜を平行平板型高周波プラズマCVD装置を用いて作製する方法において、基板材料を載置した電極の電位が負となるように直流バイアス電位を設け、この電位を調節する事により、膜の水素濃度、屈折率及び硬度を変化させることを特徴とする赤外線用光路の作製方法。

【請求項2】無定形炭素薄膜を平行平板型高周波プラズマCVD装置を用いて作製する方法において、一方の電極の表面に異なる誘電率を有する誘電体でパターンを形成することで、膜の水素濃度、屈折率及び硬度が異なるパターンを作製する事を特徴とする赤外線用光路の作製方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【産業上の利用分野】本発明は炭素薄膜によって構成された赤外線用光路の作製方法に関する。

**【0002】**

【従来の技術】光集積回路とは1960年代末に提案されたものである。このための光学システムとして従来用いられているのは、レーザー、ランプなどの光源と、レンズ・反射鏡等を定盤上に配列し、注意深く光路調整を行ったものである。

【0003】従って光学系自体の大きさも必然的に大きくなり、それと同時に振動あるいは他の部品や工具との接触による光路のずれが発生する可能性が大きくなる。それに対してそれら光路に関してシリコンのICの様な集積化を行ない、小型化と高機能化を図ろうというのがこの光集積回路のねらいであった。

【0004】光学器機の内、赤外線を用いたものが赤外吸光分析装置（以下IR分析装置とする）を代表とする赤外線光学装置である。IR分析装置の場合も、一般に装置の内部にレンズや反射鏡等を用いた光路が設けられており、当然他の光学測定装置同様に極端に振動を嫌う。

【0005】またIR分析装置の抱える問題点として、振動の他に光学系部品の材質に関する問題がある。一般にIR分析装置のプリズムや窓等には赤外線の波長領域において透明な材料として、KBrに代表される極度に吸湿性の高い物質を用いざるを得ない。このため装置内部の湿度調整等、IR分析装置の測定、保管環境には非常に厳しい管理が必要である。

【0006】以上の様にIR分析装置は2つの問題点を持っている。即ち、他の光学器機と同様振動に弱いこと、またKBr等の高吸湿性物質を使用せざるを得ないことである。

【0007】ここで赤外線用光集積素子を用いた場合、これにより外部からの振動に対する耐久性が向上し、また装置自体を非常に小型化する事が可能となる。それによりKBrの必要面積を大幅に減少せしめることが可能

になる。またIR分析装置に限らず各種赤外線利用技術の簡便化および小型化が可能になる。

**【0008】**

【発明が解決しようとする課題】しかし赤外線を含む光集積素子の作製技術は緒についたばかりというのが現状であり、素子を構成する材質、あるいはその作製方法に関して有効な提案はまだなされていない。

【0009】例えば現在実用化が期待されている赤外線領域のレーザー光を用いた光通信技術において、光ファイバーとして石英ガラスあるいはその化合物の各種材料が開発されているが、一般に赤外線領域とされている波長全域（約 $1\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ とされている）において低損失性を有している赤外線用光路材料は実用化されておらず、赤外線を用いた分光において有効な材料は得られていない。

**【0010】**

【発明の目的】本発明は無定形炭化珪素薄膜を用いて赤外線を用いた光回路に適した光路の作製する方法を提供することを目的とする。

**【0011】**

【課題を解決する手段】本発明者らは、水素含有量が5%以下であり、炭素同士の $sp^3$ 結合がランダムに存在することによって形成されており、更にダイヤモンドに非常に近い硬度を有する無定形炭素（以下これをダイヤモンドライクカーボン＝DLICとする）薄膜が上記赤外線波長領域光において透明であることから、赤外線光集積素子の材料としてDLIC薄膜を用い、該DLIC薄膜によって光路もしくは回折格子等を半導体材料薄膜の作製方法を応用して形成することにより、良好な赤外線用光集積素子の作製が可能であることを見出した。

【0012】本発明はプラズマCVD装置を用い、屈折率の高いDLIC膜を低屈折率DLIC膜によって挟み込むように成膜された構造の赤外線光導波路（光路）を形成し、光集積素子回路、光集積素子材料の基本的な作製方法を提示するものである。

**【0013】本発明は、**

1. 基板ステージ（基板材料を載置した電極）に外部からバイアス電位を印加し、該印加バイアス電位を成膜中に変化させることによって、プラズマ中に発生する炭素イオンの基板方向への加速を調節し、これにより屈折率の異なるDLIC単層膜または多層膜を一工程のみで成膜する方法。

【0014】2. 基板ステージあるいは対向する電極板上に比誘電率の異なる誘電体によって光路部パターン（高誘電率材料）、非光路部パターン（低誘電率材料）の2種類のパターンを形成し、該光路部パターンと非光路部パターンとで放電電圧差を発生させ、これにより基板近傍のプラズマ中でラジカル密度を光路部において高めることにより、光路部において高密度膜すなわち高屈折率領域を、非光路部において低密度膜すなわち低屈折

率領域を形成し、1.と同様の効果により屈折率の異なるDLCによって構成された光路パターンを有する単層膜または多層膜を一工程で成膜する方法。

【0015】の2つの技術を単独もしくは同時に用いることにより構成された赤外線用光路の作製方法である。

【0016】以下、上記本発明構成に関してさらに説明する。

【0017】光ファイバーの基本的な技術として、ある屈折率の光路（コアと呼ばれる。屈折率＝ $n$ とする）をその光路よりも低屈折率の領域（クラッドと呼ばれる。屈折率＜ $n$ ）によって挟み込むことによって、光は光路内部において全反射され伝達されることが知られている。ゆえに赤外線領域において透明な材料を用いて上記コアおよびクラッドを形成することで赤外線用光路を形成することができ、これを用いて赤外線光集積素子の回路を形成する事が可能となる。

【0018】コアおよびクラッド部の模式図を図1に示す。101がコア部に、その両側の102がクラッド部に相当する。コア部とクラッド部の大きさの関係は、対象とする装置の構成及び必要な光信号伝達量によって決定される。上記の様にコア部の屈折率 $n$ に対してクラッド部の屈折率が＜ $n$ であるとき、コア内部で光信号の内部全反射と伝播が生ずる。特にコアとクラッドの屈折率差を1%としかつコア内部で屈折率の分布を緩やかに変化させて設定した時、良好な分散特性が得られ、非常に伝播効率の良い光路が得られるとされている。

【0019】以上の様な理由でDLCによる光路を形成しようとする場合、DLC薄膜の屈折率を成膜中に調節することが必要となる。本発明者らは、13.56MHzの高周波（工業周波数として一般的）を使用した平行平板型プラズマCVD装置を用いてDLCを成膜し、その際に基板ステージ側電極に対してバイアス電位を印加し、成膜中にこのバイアス電位を基板側を負として、その電位を調節する事によってDLC薄膜の屈折率を調節できることを確認した。これはプラズマ中で発生する炭素イオンが、基板側が負電位となった時に基板側へ引き寄せられるが、バイアスの電位に応じて基板方向への加速度に差が生じ、高電位、高加速度の場合はイオンの打ち込みによってDLCは高密度となり、これにより屈折率が高いDLC層を形成することが可能となるためである。

【0020】またDLC膜の赤外線領域における透過性は、膜中での水素含有量が低い場合に保証される。これは膜中でC-H結合が形成されている場合は、赤外線の吸収が生じるからである。本発明者らの実験を通じて、膜中の水素含有量が5原子%以下であるならば実用上支障が無いことを確認した。またこの膜中水素含有量は膜の屈折率同様バイアスの電位によって変化することが過去に確認されている。従ってバイアス電位の値は水素濃度が5原子%を越えない範囲で調節されることが望まし

い。ただしこの電位は成膜方法および実験条件によって変化する。

【0021】光路パターンを作製する方法を以下に説明する。該プラズマCVD装置を用いたDLC成膜を数段階に分け、第一段階でクラッド層を全面に形成し、第二段階で対向電極側表面または基板ステージ上に、充分な厚さ（好ましくは1mm）を持ち誘電率が大きく異なる（比誘電率の差が2.5～3.5以上）異種誘電体材料によって光路部パターン（高誘電率材料）、非光路部パターン（低誘電率材料）の2種類のパターンを形成し、その上に基板を設置して光路部（コア部）、非光部（クラッド部）を成膜する。すなわち対向電極側表面または基板裏面の誘電率によって局所的に容量差が生じ、上で述べたバイアス電位による屈折率差の形成に加えて、光路部および非光路部のパターンニング作製が容易に実行でき、しかも一回の工程で作製可能となる。第3段階としてクラッド層を全面に形成し、赤外線用光路が完成する。以下実施例によって本発明を説明する。

【0022】

【実施例】本実施例は平行平板型の高周波プラズマCVD装置を用いてDLCによる赤外線用光集積素子に必要な、屈折率の異なるDLC部材の作製を試みたものである。プラズマCVD装置を図2に示す。装置は別々の排気系（5）（11）とガス供給系（6）（13）を有する2つの反応室で構成され、第一反応室（7）ではSUS316製の電極板を電源側（2）および接地電位側（3）の両方で使用する。第二反応室（14）では、接地電位側電極板（12）に誘電体（15）（16）を設置し、電源側（2）はSUS316製電極板である。電極板の大きさは全てφ100mmである。第1反応室と第2反応室とを完全に隔てるゲートバルブ（8）を通じて、基板（1）を設置し、高周波電源装置（9）とバイアス電位印加用DC電源装置（10）を接続した電源側電極板（2）を移動して、各反応室において別途成膜を行うことにより、単一組織成膜と光路パターン成膜を大気開放を伴わずに行うことができる。

【0023】この様なプラズマCVD装置を用いて成膜を行う場合、電源装置設置側電極には負の電位（セルフバイアス）が投入電力に応じて生ずることが知られている。このセルフバイアスは自然にイオンを引きつけるため、成膜中にイオン打ち込みが生ずる場合がある。成膜対象によってはこのイオンの打ち込みに伴うダメージを嫌う為、該平行平板型プラズマCVD装置では接地電位側を基板ステージとする事が多い。今回はイオン打ち込みによる密度向上と屈折率のコントロールを目的としている。従って本発明では基板を電源装置設置側電極に置き、電源側電極に更に直流電源（定電圧）を図の様に設置し、バイアス電位の外部調節をおこなった。

【0024】原料ガスは $\text{CH}_4$  20ccm +  $\text{H}_2$  40ccmを用いた。この他にも $\text{C}_2\text{H}_6$ 等各種炭化水素ガス

あるいは気化メタノール等を用いてよい。ガスの供給は接地側電極板内部を通して、該接地側電極表面に設けた穴から基板方向へ吹き出す形式で行ない、平行電極内部でのガス濃度を出来るだけ均一化した。

【0025】基板はシリコン単結晶等の半導体基板、モリブデン等の金属材料基板、各種ガラス基板、プラスチック等の有機材料基板等、幅広い材料を用いることが出来る。特に密着性を問題とするならば有機材料基板の使用が有効であろう。本実施例では基本構造の確認ということで安価なパイレックスガラス基板(50mm×50mm)を使用した。

【0026】基板の温度は基板ステージ(=電極板)の表面に設置した熱電対により基板裏面の温度を測定した。成膜中には基板に対して特に加熱は行っていないが、プラズマに接する基板表面と室温に近い裏面とでは温度差が生じていることが考えられる。予備実験によってプラズマ放電中の表面と裏面の温度差を測定し、成膜中はその数値と元にして基板温度を予測した。

【0027】以下、図3のフローチャートによって作製手順を記載する。第一段階は下部クラッド層の形成である(図3-A)。原料ガスは $\text{CH}_4$  20ccm+ $\text{H}_2$  40ccm、成膜前に反応室内を $5 \times 10^{-3}$  Paに真空引きし、その後反応ガスを導入する。成膜中の反応圧力は20Paとし、該圧力にて安定を確認し、高周波電力を100W投入し放電を開始する。この時の基板温度は100℃を超えていない事を確認した。

【0028】プラズマの安定(外見上)を確認したのち、DCバイアス電圧を印加する。極性は基板ステージ側を負とし、印加電圧を100Vとした。これは高周波電力の投入に伴うセルフバイアス(約-180V)にさらに印加する、という意味である。従って基板ステージは-280Vの電位でプラズマ中のイオンを引き寄せることになる。ゆえに基板(1)表面へ到達するイオンは高い運動エネルギーを有している。

【0029】本発明者らは、過去において行った研究で、このDCバイアス電圧を外部から印加することによって得られるDLC膜の膜中水素濃度、硬度、屈折率をコントロールすることが可能となることを確認している。この現象について本発明者らは、イオン打ち込みの際のエネルギーによって脱水素反応が進行し、またイオン打ち込みによりちょうどスパッタリング類似の現象により、膜の硬さや密度(=屈折率)が向上すると考察している。ただしこのDCバイアス印加効果は膜の内部に圧縮内部応力の蓄積を伴うものであり、該内部応力の大きさはDCバイアス電位に比例すると考えられる。光素子として理想的な水素濃度、硬度、屈折率と、発生する内部応力の大きさとから印加するDCバイアス電位を決定すべきである。

【0030】第一段階において2時間の成膜によって、膜厚が約4μmのDLC薄膜(20)を作製した。この

第一段階におけるDLC膜(20)が光集積素子の下部クラッド層となる。膜質を評価したところ、SIMSを用いた膜中の水素濃度測定より膜中には約3~4原子%の水素が含まれていた。また可視-紫外スペクトルの測定から、屈折率は約1.80であった。

【0031】続く第二段階はコアに相当する部分の成膜をおこなった(図3-B)。このコア部分を形成する光路(22)を、特に反応室外でのマスキング等を行わないで形成することが本発明の特徴のひとつである。勿論一旦真空系を破り、通常のレジスト等を用いたマスキングにより光路を構成することも可能である。ただし本発明の程度のクリーン度は期待出来ないと思われる。

【0032】第一段階の成膜終了後、再び反応室内を $5 \times 10^{-3}$  Paに真空引きする。このとき試料基板(1)を装着した基板ステージ(2)は図2に示す装置図の第一反応室(7)にある。第一反応室(7)からゲートバルブ(8)を経由して第1反応室内の圧力と同じ $5 \times 10^{-3}$  Paの高真空状態となっている第二反応室(14)へ基板(1)と基板ステージ(2)を搬送したのちゲートバルブを閉じる。第二反応室(14)内部には接地電極(12)表面に、比誘電率の異なる厚さ1mmの誘電体材料によって、光路(15)および非光路(16)パターンが形成されている。

【0033】比誘電率は光路パターン(15)においてアルミナを使用する事により8.5とし、非光路パターン(16)において石英板を使用し3.8とした。本実施例では幅5mm、長さ60mmのアルミナ板を接地電極表面中央に設けた。このように局所的な誘電率の差を設けることにより、電極間の容量に局所差を生じさせ、プラズマ中でのラジカル密度をアルミナ部分で高くし、アルミナと対向する試料基板上でちょうどDCバイアスを印加したときと同様の効果が発生し、この部分の水素濃度が低下し、硬度と屈折率が向上することになる。

【0034】搬送された基板(1)と基板ステージ(2)は接地電極(12)表面の誘電体(15)(16)と対向することにより、パターンニングすること無しに屈折率の高い光路を形成できる。ここでこのコア作製は、バイアス印加電位を調節することによって信号歪みの無い、分散特性と伝播特性に優れた光集積素子を形成することを目的としているが、光ファイバーの研究において光路の中心部にピークを有し、そのピークがクラッドの屈折率を1%以上上回らない屈折率勾配を形成することによりそれを達成できることが報告されている。従ってここでもバイアス印加電位は屈折率勾配を形成するように調整し、印加される必要がある。

【0035】基本的な成膜条件は第一段階と同じである。成膜前に反応室(14)内部を $5 \times 10^{-3}$  Paに真空引きし、その後原料ガス $\text{CH}_4$  20ccm+ $\text{H}_2$  40ccmを導入(13)し、反応圧力を20Paとして高周波電力100W投入し放電を開始、その後DCバイアス

電位を印加する。基板温度は約100℃であった。このバイアス印加は下部クラッド層(20)成膜時と同じ-100Vから開始し、-3.6V/minの割合で-118Vまで電位を変化させ、+3.6V/minの割合で-100Vまで回復する。従って約50分の成膜時間となるが、これによりコア部(22)で約1.8μm、クラッド部(21)(23)で約1.9μmのDLC薄膜が得られた。SIMSでは膜中水素濃度はコア部(22)で約3原子%以下、クラッド部(21)(23)で約4.3原子%が含まれていると思われるが明確ではない。屈折率に関しては同一条件で成膜しDCバイアス電位を-118Vとしたときの結果では約1.82~1.84であった為、コア部での屈折率に関してはこれを目安とした。

【0036】ここでは膜厚方向においてのみ屈折率勾配を設けたが、接地電極表面に設けられた誘電体の誘電率を平面方向に段階的または連続的に変化させておくことで、DLC膜特にコア部の平面方向の屈折率勾配を段階的にあるいは連続的に変化させてもよいことは言うまでもない。

【0037】第三段階では上部クラッド層(24)の成膜をおこなった(図3-C)。この上部クラッド層形成に関しても第一反応室(7)に基板(1)と基板ステージ(2)を戻し、均一電位表面の接地電極(3)において成膜する。成膜条件は下部クラッド層(20)の成膜と全く同様であり、まず反応室(7)内部を $5 \times 10^{-3}$  Paに真空引きし、その後 $\text{CH}_4$  20ccm+ $\text{H}_2$  40ccmを導入(6)、反応圧力が20Paと成ったのを確認し、高周波電力を100W投入し放電を開始する。その後DCバイアス電圧を基板ホルダー側に-100V印加する。セルフバイアスと合わせて基板(1)および基板ホルダー(2)の電位は-280Vとなる。この状態で2時間保持し約4μmの上部クラッド層(24)を形成する。基板温度は同じく約100℃であった。

【0038】上記の様にして得られた光集積素子进行评估した。評価はコア部(22)での赤外線透過性すなわち各クラッド部(20)(21)(23)(24)への赤外線の漏れの評価が重要と考え、炭酸ガスレーザーをコア部(22)端面に照射し、ボロメータにより比較した

ところ後端部分以外では全く赤外線光の漏洩は発生していないことが明らかになった。

#### 【0039】

【発明の効果】本発明により赤外線に適した光路を形成することが可能となり、赤外線用光集積素子の作製が可能とすることができた。また本発明によりマスキング作業等により真空系(高真空状態)を破ることなく屈折率の異なるDLC薄膜の形成、積層を自由に行い、任意のパターンの光路の形成が可能となった。すなわち、形成されるDLC薄膜の水素濃度、屈折率、硬度を膜厚方向および平面方向において自由に制御することが可能になった。この光路作製方法は光集積素子のみならず、広く半導体装置の形成に応用が可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 コア部およびクラッド部の模式図。

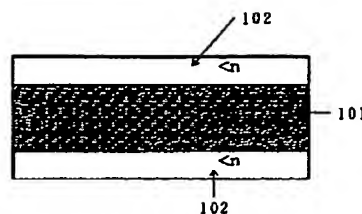
【図2】 実施例で使用した高周波プラズマCVD装置。

【図3】 光集積素子の作製工程図

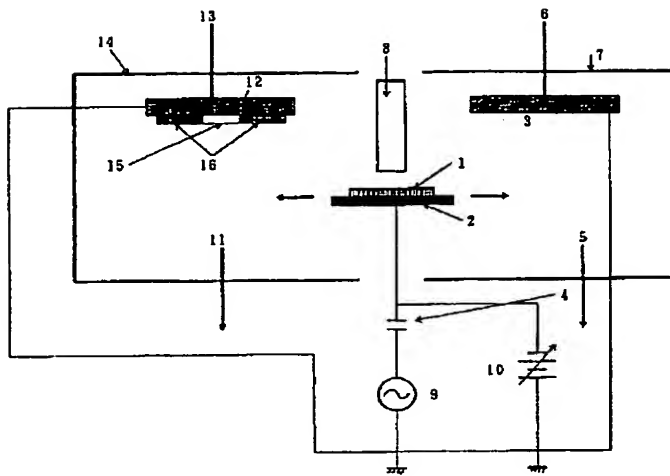
#### 【符号の説明】

- 1 基板
- 2 基板ステージ
- 3 第一反応室内接地側電極板
- 7 第一反応室
- 8 ゲートバルブ
- 9 高周波電源装置
- 10 バイアス印加用直流電源装置
- 12 第二反応室内接地側電極板
- 14 第二反応室
- 6、13 ガス導入
- 5、11 排気
- 15 アルミナ板
- 16 石英ガラス板
- 20 下部クラッド層
- 21、23 低屈折率DLC層
- 22 コア(高屈折率DLC層)
- 24 上部クラッド層
- 101 コア部
- 102 クラッド部

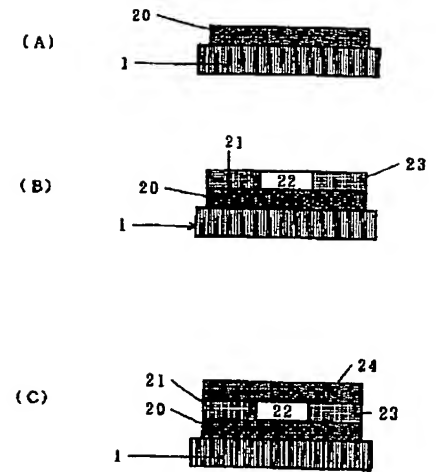
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 宮永 昭治  
 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半  
 導体エネルギー研究所内



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**